

**Espacenet**

Bibliographic data: JP 2000154425 (A)

PRODUCTION OF BIODEGRADABLE MONOFILAMENT

Publication date: 2000-06-06
Inventor(s): INAGAKI KOJI; KANATSUKI AKIRA; YOKOYAMA HIROSHI +
Applicant(s): UNITIKA LTD +
Classification:
 - International: C08G63/08; C08L101/16; D01F6/62; (IPC1-7): C08G63/08;
 - European: D01F6/62
Application number: JP19980329350 19981119
Priority number(s): JP19980329350 19981119

Abstract of JP 2000154425 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method capable of producing biodegradable monofilament suitable for industrial materials such as fishnets, laver nets, ropes, fishlines or the like from polylactic acid. **SOLUTION:** This biodegradable monofilament is obtained by melt-spinning of polylactic acid having >=70,000 number-average molecular weight and drawing the resultant. Wherein melting and spinning are performed at (Tm+20) deg.C to (Tm+50) deg.C [Tm is the melting point of the polylactic acid (deg.C)] within 10 min and the obtained monofilament is cooled and solidified in a liquid at (Tg-50) deg.C to (Tg+20) deg.C [Tg is the glass transition point of the polylactic acid (deg.C)] for 2-5 s and the resultant is drawn.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154425

(P2000-154425A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl.⁷

D 0 1 F 6/62

C 0 8 G 63/08

識別記号

3 0 5

F I

D 0 1 F 6/62

C 0 8 G 63/08

テマコード* (参考)

3 0 5 Z 4 J 0 2 9

4 L 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-329350

(22) 出願日

平成10年11月19日 (1998.11.19)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 稲垣 孝司

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 金築 亮

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 横山 博

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性モノフィラメントの製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸から、漁網、海苔網、ロープ、釣り糸等の産業資材用として好適な微生物分解性モノフィラメントを安定して製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が7万以上のポリ乳酸を溶融紡糸し、延伸して生分解性モノフィラメントを製造する。その際、(T_m + 20) ~ (T_m + 50) °C [T_mはポリ乳酸の融点 (°C)] の温度で、かつ、10分間以内で溶融と紡出を行い、次いで、(T_g - 50) ~ (T_g + 20) °C [T_gはポリ乳酸のガラス転移温度 (°C)] の液体浴中で2~5秒間冷却固化を行った後、延伸する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が7万以上のポリ乳酸を溶融紡糸し、延伸して生分解性モノフィラメントを製造するに際し、 $(T_m + 20) \sim (T_m + 50)^\circ\text{C}$ [T_m はポリ乳酸の融点($^\circ\text{C}$)]の温度で、かつ、10分間以内で溶融と紡出を行い、次いで、 $(T_g - 50) \sim (T_g + 20)^\circ\text{C}$ [T_g はポリ乳酸のガラス転移温度($^\circ\text{C}$)]の液体浴中で2～5秒間冷却固化を行った後、延伸することを特徴とする生分解性モノフィラメントの製造法。

【請求項2】 延伸工程で二段以上の多段延伸を行い、かつ、二段目以降の延伸を気体中、モノフィラメント表面の水分率が1%以下の状態で行う請求項1記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

【請求項3】 ポリ乳酸が、光学純度95.0～99.5%のポリ-L-乳酸である請求項1又は2記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

【請求項4】 ポリ乳酸のMFRが25g/10min以下のポリ-L-乳酸である請求項1～3のいずれかに記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ乳酸から、漁網、海苔網、ロープ、釣り糸等の産業資材用として好適な生分解性モノフィラメントを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 漁業や農業、土木用として用いられる産業資材用繊維としては、強度及び耐候性の優れたものが要求されており、主としてポリアミド、ポリエステル、ビニロン、ポリオレフィン等からなるものが使用されている。しかし、これらの繊維は自己分解性がなく、使用後、野山や海に放置されると、景観を損なうばかりでなく、鳥や海洋生物、ダイバー等に絡み付いて殺傷したり、船のスクリューに絡み付いて船舶事故を起こすという問題があった。

【0003】 この問題は、使用後、焼却、埋め立てあるいは回収再生により処理すれば解決されるが、これらの処理には多大な費用を要するため、現実には野山や海に放置されているのが実情である。

【0004】 そこで、このような問題を解決する方法としては、生分解性の素材を用いることが考えられ、種々の生分解性繊維が提案されている。その中でもポリ乳酸は、比較的安価で、実用的な機械的物性と耐熱性を有する成形体を製造することが可能な生分解性樹脂であり、これを纖維化することが種々試みられている（特開平10-60733号、特願平10-188477号等）。しかし、ポリ乳酸は、硬くて脆く、結晶化速度が早いため、優れた機械的物性を有するモノフィラメントを安定して製造することが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を解決し、ポリ乳酸から、漁網、海苔網、ロープ、釣り糸等の産業資材用として好適なモノフィラメントを安定して製造することができる方法を提供することを技術的な課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために銳意検討の結果、溶融紡糸時のポリ乳酸の溶融時間、紡出糸条の冷却固化温度、冷却固化時間を制御することによって、円滑な溶融紡糸が可能で、糸質性能の良好なモノフィラメントを安定して製造することが可能となることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、次の構成を有するものである。

(1) 数平均分子量が7万以上のポリ乳酸を溶融紡糸し、延伸して生分解性モノフィラメントを製造するに際し、 $(T_m + 20) \sim (T_m + 50)^\circ\text{C}$ [T_m はポリ乳酸の融点($^\circ\text{C}$)]の温度で、かつ、10分間以内で溶融と紡出を行い、次いで、 $(T_g - 50) \sim (T_g + 20)^\circ\text{C}$ [T_g はポリ乳酸のガラス転移温度($^\circ\text{C}$)]の液体浴中で2～5秒間冷却固化を行った後、延伸することを特徴とする生分解性モノフィラメントの製造法。

(2) 延伸工程で二段以上の多段延伸を行い、かつ、二段目以降の延伸を気体中、モノフィラメント表面の水分率が1%以下の状態で行う上記(1)記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

(3) ポリ乳酸が、光学純度95.0～99.5%のポリ-L-乳酸である上記(1)又は(2)記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

(4) ポリ乳酸のMFRが25g/10min以下のポリ-L-乳酸である上記(1)～(3)のいずれかに記載の生分解性モノフィラメントの製造法。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用するポリ乳酸は、数平均分子量が7万以上、好ましくは9万以上のものであることが必要である。数平均分子量が7万未満では、溶融体の流動性が悪かったり、溶融時の粘度が低くなるため、ドラフト切れを起こして製糸性が低下し、また、高延伸倍率での延伸が不可能となる。

【0008】 また、ポリ乳酸は、光学異性体であるL-乳酸とD-乳酸を主成分とした重合体又はその共重合体であり、この中でも光学純度95.0～99.5%、特に96～99%のポリ-L-乳酸であることが好ましい。乳酸は光学活性な炭素を有しており、そのためL体、D体の光学異性体が存在する。L体成分の比率が上記範囲より低いと融解温度の低下が起るとともに製糸性が悪化し、糸質性能の劣った繊維となりやすい。また、この比率が上記範囲より高いと、加工性の悪化や生分解性能の低下につながりやすい。

【0009】 さらに、ポリ乳酸は、温度210℃、荷重2.

16kgf の条件で測定したMFR が、25g/10min 以下、特に15g/10min 以下であることが好ましい。この条件を満足しないと、吐出線速度が速くなるので、線径斑が生じる、製糸性が悪化する等の問題が生じやすくなる。

【0010】本発明において、溶融紡糸方法は、溶融紡糸時のポリ乳酸の溶融時間、紡出糸条の冷却固化温度、冷却固化時間が特定の条件を満足すれば、通常の溶融紡糸方法を採用することができる。

【0011】まず、ポリ乳酸の溶融温度は、(T_m+20)～(T_m+50) °C、好ましくは(T_m+25)～(T_m+45) °C の条件を満足する必要がある。溶融温度が上記範囲未満になると、樹脂を完全に溶融させることが困難となり、溶融粘度が高くなつて定量供給が困難となる。一方、上記範囲を超えると、重合体が熱分解を起こして製糸性が悪化するので好ましくない。

【0012】また、ポリ乳酸の溶融時間は、10分間以内、好ましくは4～7分にすることが必要である。ここで溶融時間とは、ポリマーが加熱により溶融開始する時から、ノズル孔から押し出すまでに要するまでの時間のことであり、この時間が10分を超えると、ポリマーの熱分解が起こりやすくなるため好ましくない。

【0013】溶融した後、紡出した糸条は、(T_g-50)～(T_g+20) °C、好ましくは(T_g-30)～(T_g+10) °C の液体浴中で2～5秒間、好ましくは2～3秒間冷却固化を行うことが必要である。冷却固化温度は、ポリマーの分子鎖が凍結される温度であるガラス転移温度を基準の温度として、上記温度範囲にすることが必要である。この温度未満になると、ポリ乳酸特有の硬い性質に起因し、得られるモノフィラメントは硬くて脆い未延伸フィラメントとなり、小さな外力でモノフィラメントの破壊や切断が起こり、採取不可能となるのと同時に延伸が不可能となる。一方、この温度が高すぎると、ポリ乳酸の速い結晶化速度に起因し、結晶化が進行する結果、未延伸モノフィラメントの延伸が不可能となる。また、さらに高温になると、モノフィラメントの冷却が充分に行われない結果、未延伸モノフィラメントを採取することが不可能となる。

【0014】次に、冷却固化時間が上記範囲より短かいと冷却不足となり、未延伸フィラメントを得ることが困難となり、上記範囲より長いと、結晶化が進行しすぎる結果、硬くて脆い未延伸モノフィラメントとなり、延伸することが困難となる。また、モノフィラメントの引き取り速度にも関係するが、冷却固化及び結晶化浴の長さ又は浸漬長を大きくする必要性が生じるため、工業的な面から不利になる。

【0015】冷却固化に使用する液体浴としては、水、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、シリコーン等を使用できるが、液体浴は100 °C以下であり高温にする必要がないため、作業性がよく、モノフィラメントに付着した液体の除去が簡単であり、液

体の粘性によるモノフィラメントへの引張抵抗が小さい水を使用するのが最も好ましい。

【0016】冷却固化により結晶化した未延伸モノフィラメントを、必要に応じて、温度20～40°Cの雰囲気中で30～180 秒間処理して結晶化度を調整した後、延伸する。この場合、未延伸モノフィラメントを一旦巻き取り、室温で放置すると結晶化が進行して結晶化度が高くなりすぎ、延伸が困難となるので、冷却固化した後、引き続いて延伸することが好ましい。

【0017】延伸は、一段又は二段以上の多段で行うことができるが、高強度のモノフィラメントを得るために、二段以上の多段で延伸を行うことが好ましい。この場合、第一段目の延伸は、加熱効率の高い液体浴中で行うのが好ましい。これは、モノフィラメントは一般に線径が大きいため、オーブンヒーター等を使用した延伸では、設定温度を高温にする必要があるため好ましくないためである。液体としては水、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、シリコーン等を使用できるが、冷却固化の液体浴と同様な理由で水を使用するのが最も好ましい。

【0018】第一段目の延伸温度は、60～95°Cであることが好ましい。延伸温度が60°C未満になると、未延伸モノフィラメントの加熱が不足となり、延伸過程で糸切れ等を起こし、一方、95°Cを超えると、モノフィラメントに対して過加熱となり、スーパードロー現象等が起こり、分子配向したモノフィラメントが得られない。また、液体浴を水にした場合、95°C以上で制御することは困難となる。第一段目の延伸倍率は、3倍以上とすることが好ましい。延伸倍率が3倍未満になると、延伸点の固定が困難となって延伸斑が起こり、充分な延伸を行うことが難しくなりすい。

【0019】また、多段で延伸する場合、温度60～95°Cの液体中で倍率3～6倍の第一段延伸を行った後、第二段目以降の延伸を温度 100～250 °Cの液体中又は気体中で行い、全延伸倍率が 6.5倍以上となるように延伸するのが好ましい。第二段目以降の延伸を液体中で行う際には、第一段目の延伸工程と同様な液体浴を使用することができる。第二段目以降の延伸温度が100 °C未満になると、モノフィラメントへの加熱が不足して延伸性が悪くなり、250 °Cを超えると、モノフィラメントが融解したり、熱分解を起こし、良好な糸質性能のモノフィラメントが得られず、また、操業性も悪化しやすいので好ましくない。また、全延伸倍率が6.5 倍未満であると、優れた糸質性能を有するモノフィラメントを得ることが困難となりやすい。なお、第二段目以降の延伸の延伸倍率は、第一段延伸倍率よりも高く設定するのが好ましい。

【0020】第二段目以降の延伸は、気体中で行うこともできる。通常、空気中で行われるが、窒素ガス等の不活性気体中で行うこととも、モノフィラメントの熱劣化が抑制できるため好ましい。また、第二段目以降の延伸を

気体中で行う際には、モノフィラメント表面に付着している水分が1%以下の状態で延伸することが好ましく、1%を超える水分が付着しモノフィラメントを延伸した場合、得られるモノフィラメントは延伸斑を起こしたり、モノフィラメント表面が荒れたりする結果、糸質物性の劣ったものとなりやすい。

【0021】また、必要に応じて、延伸後にオープンヒータ等を使用して、弛緩熱処理を施してもよい。

【0022】本発明における各物性値は、次の方法で得られるものである。

(1) 数平均分子量

0.4重量%クロロホルム溶液でGPC測定を行い、標準ポリスチレンに換算して算出した値である。

(2) 融点(Tm)とガラス転移温度(Tg)

20°C/minの昇温速度にてDSC測定により求めた値である。

(3) MFR

温度 210°C、荷重2.16kgf の条件で測定した。

【0023】

【作用】本発明においては、ポリ乳酸を溶融紡出し、紡出されたモノフィラメントを適切な条件で冷却固化することで適度の結晶化度を有した未延伸モノフィラメントを得ることが可能となり、その状態で延伸するため、延

伸が円滑に行われ、糸質性能の良好なモノフィラメントを得ることが可能となる。

【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、引張強度特性はJIS L 1013に準じて測定した。

実施例1

数平均分子量95,000、L体比率4%のポリ-L-乳酸をエクストルーダーに供給し、温度205°C、溶融時間6分間の条件で溶融し、孔径1.4mmノズルを2個有する紡糸口金を用いて紡出し、紡出糸条を40°Cの水浴中で3秒間冷却固化を行った後、35°Cの空気中で60秒間結晶化処理を行った。引き続いて、90°Cの水浴中で3.8倍に延伸し、次いで、170°Cのオープンヒーター中に2.1倍に延伸した後、180°Cのオープンヒーター中に1%の弛緩熱処理を行い、モノフィラメントを得た。

実施例2～8

表1に示した条件で、実施例1と同様にしてモノフィラメントを製造した。実施例1～8で使用したポリ乳酸の物性、製造条件及び得られたモノフィラメントの糸質性能を表1に示す。

【0025】

【表1】

	D体比率%	MFR G/10min	数平均分子量	Tm °C	Tg °C	溶融温度 °C	溶融時間 min	冷却温度 °C	冷却時間 s	表面水分率%	織度 Den.	強度 d/d	伸度%
実施例1	4	5	95,000	170	65	205	6	40	3	0.2	500	5.8	27
実施例2	4	5	95,000	170	65	205	6	20	3	0.2	500	5.4	25
実施例3	4	5	95,000	170	65	205	6	90	3	0.2	500	5.5	27
実施例4	4	5	95,000	170	65	205	6	40	2	0.2	500	5.1	32
実施例5	4	5	95,000	170	65	205	6	40	5	0.2	500	6.2	26
実施例6	1	10	99,000	173	69	205	6	40	3	0.2	500	5.2	32
実施例7	4	25	70,000	168	64	205	6	40	3	0.2	500	4.9	36
実施例8	4	5	95,000	170	65	205	6	40	3	1.0	500	5.6	31

表1から明らかなように、実施例1～8で得られたモノフィラメントは、強度、伸度ともに良好な値を有するものであった。

比較例1～5

表2に示した条件で、実施例1と同様にしてモノフィラ

メントを製造した。比較例1～5で使用したポリ乳酸の物性、製造条件及び得られたモノフィラメントの糸質性能を表2に示す。

【0026】

【表2】

	D4k 比率 %	MFR G/10min	数平均 分子量	Tm ℃	Tg ℃	溶融 温度 ℃	溶融 時間 min	冷却 温度 ℃	冷却 時間 s	表面 水分率 %	繊度 Den.	強度 G/d	伸度 %
比較例 1	4	5	95,000	170	65	205	6	10	3	0.2	未延伸糸が硬くて 脆い為、安定性なし		
比較例 2	4	5	95,000	170	65	205	6	95	3	0.2	結晶化不充分によ り、延伸切れ		
比較例 3	4	5	95,000	170	65	205	6	40	1	0.2	結晶化不充分によ り、延伸切れ		
比較例 4	4	5	95,000	170	65	205	6	40	8	0.2	未延伸糸が硬くて 脆い為、安定性なし		
比較例 5	4	5	95,000	170	65	250	6	40	3	0.2	熱分解により採取 不可能		

表2から明らかなように、比較例1～5では、いずれもモノフィラメントを安定して製造することができなかつた。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ乳酸樹脂から、漁

網、海苔網、ロープ、釣り糸等の産業資材用として好適なモノフィラメントを安定して製造することができる。そして、本発明で得られるモノフィラメントは、生分解性を有しているため、使用後、海中や土中で分解され、廃棄物による環境悪化を防止することが可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J029 AA02 AB07 AC01 AD01 AD06
AD07 AD10 AE02 EA05 EH03
4L035 BB32 BB57 BB81 BB85 BB89
BB91 CC07 DD14 EE20 FF02
HH10